Ueber

Coffeïnmethyljodid,

ein Beitrag zur Kenntniss des

Coffeïn's.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. BREISGAU

VON

MAXIMILIAN NEIDE,
AUS SIEGBURG (RHEIN-PROVINZ).

FREIBURG I. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0186

Seinem

hochverehrten Lehrer und Freunde

Herrn Direktor

Dr. H. Bodenbender

in

Wasserleben a. Harz

in

dankbarer Ergebenheit

gewidmet

vom

Verfasser.

Das in der Medicin und Pharmacie als Heilmittel wichtige Coffeïn ist bereits vielfach Gegenstand experimenteller Untersuchungen und theoretischer Speculation gewesen, ohne dass es bis heute gelungen wäre, demselben endgültig eine Stellung in der Reihe der Alkaloïde, bezüglich der Aminbasen, anzuweisen.

In neuester Zeit sind zur Erzielung eines Einblickes in die Constitution dieser Base besonders die Zersetzungs- und Spaltungsproducte derselben näher studirt worden, während die Additionsfähigkeit dieser Base nur in ihrem Verhalten bei der Bildung von Salzen zum Gegenstand genauerer Untersuchungen gemacht ist.

Die Frage, ob das Coffeïn unter Aufnahme der Gruppe CH_3OH eine Base bilden könne, die als ein substituirtes quaternäres Ammoniumhydroxyd aufzufassen sei, wurde bisher nicht experimentell beantwortet, wohl aber wurde die Existenzfähigkeit einer solchen Verbindung, in Erwägung der schwach basischen Eigenschaften des Coffeïns, zeitweilig überhaupt verneint.

Der Zweck der nachstehenden Untersuchungen ist, das Coffeïn in seinem Verhalten gegen Alkyljodide näher zu studiren, um hierdurch gleichzeitig die Frage zu beantworten, ob diese Base thatsächlich als eine tertiäre, wie gewöhnlich angenommen wird, aufzufassen ist. Bei späterer Wiederaufnahme dieser Arbeit erschien es wünschenswerth, der Darstellung von Salzen das Coffeïn-

methylhydroxyd's, die bei directer Einwirkung von Säuren auf diese Base ein nur wenig befriedigendes Resultat geliefert hatte, grössere Beachtung zu schenken. Ferner wurden noch Versuche über die Einwirkung von Aetzalkalien auf das Jodmethylcoffeïn in concentrirter Lösung und bei höherer Temperatur angestellt, um zu ermitteln, welche Stellung der neu eingeführte Methyl-Rest nach der von Fischer für das Coffeïn aufgestellten Constitutionsformel im Jodmethylcoffeïn einnähme.

Als Ausgangsmaterial nachverzeichneter Versuche diente käufliches Coffeïn, dass aus heissem Wasser umkrystallisirt worden war. Obschon das Aussere und der Schmelzpunkt (230,5° C.) kaum einen Zweifel an der Reinheit der betreffenden Substanz aufkommen liessen, wurde dasselbe vor seiner Verwendung noch einer vollständigen Analyse unterworfen:

1) 0,217 Grm. des bei 100° C. getrockneten Materials gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale:
   0,391 Grm. CO_2 = 49,12% C.
   0,106 Grm. H_2O = 5,42% H.
2) 0,374 Grm. derselben Substanz lieferten bei der Verbrennung nach Will und Varrentrapp:
   0,760 Grm. Pt = 28,77% N.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_8H_{10}N_4O_2$:
C	49,12%	—	49,48%
H	5,42 „	—	5,15 „
N	—	28,77%.	28,86 „

Die Biedermann'schen Angaben über den Krystallwassergehalt des Coffeïn's fand ich durch folgende Controlversuche bestätigt:

1) 0,267 Grm. frisch umkrystallisirten Coffeïn's verloren durch Trocknen bei 100° C.:
0,019 Grm. = 7,12% H_2O,

2) während 0,209 Grm. desselben Materials:
0,018 Grm. = 8,61% H_2O
ergaben.

3) Eine dritte Probe derselben Darstellung lieferte nach 24stündigem Liegen an der Luft von 0,233 Grm.:
0,016 Grm. = 6,86% H_2O.

Das mit einem Molekül H_2O krystallisirende Coffeïn verliert also dasselbe durch Verwittern schon beim Liegen an der Luft.

Coffeïnmethyljodid $C_8H_{10}N_4O_2(CH_3J) + H_2O$.

F. W. Tilden[1]) hat bei der Darstellung eines dieser Verbindung analogen Körpers, des Coffeïnäthyljodid's, bei einer 4stündigen Einwirkungsdauer von Jodäthyl auf Coffeïn im zugeschmolzenen Rohr und bei einer Temperatur von 130° C. eine in langen weissen Nadeln krystallisirende Verbindung der Formel $C_8H_{10}N_4O_2(C_2H_5J)$ erhalten. An gleicher Stelle erwähnt derselbe auch des Coffeïnmethyljodid's als einer mit grosser Leichtigkeit krystallisirenden Verbindung.

Die Darstellung des Coffeïnmethyljodid's gelang nun auch in glatter Weise nach der oben angegebenen Methode, während aber das Coffeïnäthyljodid, wie ja auch Tilden angiebt, bei seiner Darstellung mehr Schwierigkeiten bereitete, war es mir auf keine Weise möglich ein Propyl-Halogen-Additionsproduct zu erhalten. Als nämlich die zur Darstellung der Methyl- resp. Aethyljodid-Verbindung genügenden Bedingungen bei Anwendung von Propyljodid als unzureichend erkannt waren, versuchte ich die Propylverbindung durch Anwendung höherer Temperaturen bei gleichzeitig längerer Einwirkungsdauer zu erreichen.

Nachdem eine Temperatur von 220° C., sowie eine 12stündige Einwirkungsdauer den gewünschten Erfolg nicht ergeben hatte, stellte ich noch Versuche in gleicher Richtung mit Propylbromid an. Als aber auch hier die Erfolglosigkeit meiner Bemühungen dargethan war, schritt ich zur Darstellung einer ausreichenden Menge des zu nachstehenden Versuchen erforderlichen Coffeïnmethyljodid's.

---

[1]) Journ. pr. Chem. 96/371 u. f.

Zu diesem Zwecke wurden je 15 Grm. bei 100° C. getrockneten Coffeïn's mit je 30 Grm. Methyljodid in starkwandige Glasrohre eingeschmolzen und hierauf einer Temperatur von 130° C. im Luftbade 4 Stunden lang ausgesetzt. Nach dem Erkalten des Luftbades wurden die Einschmelzröhren aus demselben entfernt und vorsichtig geöffnet; ein Druck in den Röhren war nicht bemerkbar. Die eingetretene vollständige Reaction ist daran kenntlich, dass an Stelle des amorphen Coffeïn's eine starke krystallinische Masse von strahlicher Structur die Rohrwandungen bekleidet; — das überschüssig zugesetzte, nicht zur Einwirkung gelangte Methyljodid aber etwas gebräunt erscheint. Letzteres kann leicht durch mässiges Erhitzen im Wasserbade abdestillirt, in einer Vorlage aufgefangen, und alsdann zu weiteren Darstellungen wieder benutzt werden.

Das Reinigen des Coffeïnmethyljodid's erfordert insofern einige Vorsicht als dasselbe leicht Zersetzungen erleidet, sobald eine zu hohe Temperatur bei der Auflösung desselben angewandt wird. Unter Umständen scheinen auch Zufälligkeiten nicht allein die Krystallisation an sich zu beeinflussen, sondern auch tiefer greifende Zersetzungen zu veranlassen. Ganz allgemein lässt sich nur angeben, dass eine Temperatur von 30 bis 40° C. sowie ein Alkohol von 50—60 Vol. % die grösste Garantie für Erzielung reiner, wohl ausgebildeter Krystalle bietet. Doch sei nicht unerwähnt gelassen, dass eine gleichfalls gute Krystallisation sich sowohl aus 98%igem Alkohol, wie auch aus Aq. dest. erzielen lässt. Eine dreimalige Umkrystallisation indessen genügte vollständig, ein reines Material zu erhalten, wie es zu den nachstehend verzeichneten Analysen verwandt wurde, dessen Zusammensetzung der Formel $C_8H_{10}N_4O_2(CH_3J) + H_2O$ entsprechen dürfte:

1) 0,303 Grm. der lufttrockenen Substanz lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter reducirter Kupferspirale:
   0,343 Grm. CO_2 = 30,87% C.
   0,127 Grm. H_2O = 4,65% H.
2) 0,346 Grm. ebenso verbrannt gaben:
   0,389 Grm. CO_2 = 30,66% C.
   0,146 Grm. H_2O = 4,21% H.
3) 0,247 Grm. Substanz wurden zu einer Jodbestimmung in der gewöhnlichen Weise in Wasser gelöst, mit $AgNO_3$ im Ueberschuss versetzt und mit HNO_3 angesäuert. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag betrug nach mehrmaligem Glühen:
   0,1625 Grm. AgJ = 35,62% J.
4) 0,318 Grm. Substanz nach Will und Varrentrapp verbrannt lieferten:
   0,340 Grm. Pt = 15,38% N.

	Gefunden:				Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	$C_8H_{10}N_4O_2(CH_3J) + H_2O$.
C	30,87	30,66%	—	—	30,51%
H	4,65	4,21„	—	—	4,23„
J	—	—	35,62%	—	35,87„
N	—	—	—	15,38%	15,81„

Die Menge des in dieser Verbindung enthaltenen Krystallwassers entspricht einem Molekül. Dasselbe entweicht bei einer Temperatur von 100° C. und zwar verloren folgende Quantitäten beim Trocknen auf 100° C. an Gewicht:

1) 0,385 Grm. angewandter, lufttrockener Substanz:
   0,020 Grm. = 5,17% H_2O.
2) desgl. 0,341 Grm. derselben Substanz:
   0,018 Grm. = 5,27% H_2O.

3) ebenso 0,354 Grm. Substanz:
0,018 Grm. = 5,08% H_2O.

Im Mittel also 5,17%, während die Formel 5,09% verlangt.

Da bei höherer Temperatur eine Zersetzung des Coffeïnmethyljodid's beobachtet wurde, so schien es mir wünschenswerth, durch vollständige Analyse des zuvor bei 100° C. getrockneten Materials Gewissheit darüber zu erlangen, ob nicht vielleicht bei dieser Temperatur schon eine, wenn auch nur theilweise Zersetzung stattfände. Die folgenden bei diesen Versuchen erhaltenen Zahlen schliessen jedoch die hier ausgesprochene Möglichkeit vollständig aus:

1) 0,316 Grm. der unter denselben Vorsichtsmassregeln wie oben verbrannten Substanz gaben:
0,372 Grm. CO_2 = 32,10% C.
0,114 Grm. H_2O = 4,01% H.

2) ebenso lieferten 0,348 Grm. Substanz:
0,408 Grm. CO_2 = 31,97% C.
0,125 Grm. H_2O = 3,99% H.

3) 0,365 Grm. Substanz bei einer Jodbestimmung:
0,253 Grm. AgJ = 37,45% J.

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$C_8H_{10}N_4O_2(CH_3J)$.
C	32,10	31,97%	—	32,14%
H	4,01	3,99„	—	3,86„
J	—	—	37,45%	37,79„

Wenn nun aus Tilden's kurzer Notiz über das Coffeïnmethyljodid nicht zu ersehen ist, ob ihm diese Verbindung mit oder ohne Krystallwasser vorlag, so neige ich um so eher zu letzterer Annahme, als auch ich unter gewissen Bedingungen ein wasserfreies Product

gewonnen habe. Bei den Versuchen, das geeignetste Lösungsmittel für die Umkrystallisation des Coffeïnmethyljodid's zu finden, machte ich folgende Beobachtung: Krystallisirt man das aus den Einschmelzröhren entnommene, offenbar wasserfreie Einwirkungsproduct direct aus nahezu absolutem Alkohol um, so erhält man wandständige, spitze Krystalle, die beim Trocknen zwischen Fliesspapier zu einer weissen, amorphen, beim Trocknen auf 100° C. Nichts an Gewicht einbüssenden Masse verwittern. Dies, höchst wahrscheinlich von Tilden bei seiner Beschreibung im Auge gehabte Product entspricht einmal der wasserfreien Formel $C_8H_{10}N_4O_2(CH_3J)$ und kann auch hinsichtlich seiner Krystallform als nadelförmig bezeichnet werden. Wendet man aber an Stelle des absoluten Alkohol's letzteren mit H_2O verdünnt, oder gar destillirtes Wasser an, so erhält man Krystalle von keineswegs mikroskopischen Dimensionen, sondern wohl messbare, unter Umständen centimetergrosse Exemplare, über deren krystallographische Beschaffenheit ich folgende Notiz der Güte des Herrn Dr. Lüdecke, Privatdocent in Halle a. S. verdanke:

„Die Krystalle des Coffeïnmethyljodid's scheinen „dem asymmetrischen (triklinen) Krystallsystem an„zugehören. Gewöhnlich sind es Combinationen „von 3 unter schiefen Winkeln auf einander stehen„den Flächen, in welchen die Maxima der Aus„löschungen unsymmetrisch zu den Umrandungen „liegen. An einzelnen Krystallen sind 4 Flächen„paare zu beobachten; hier scheint es, als ob die „eine Fläche als Basis zu den drei übrigen Flächen„paaren, welche eine Säulenzone darstellen würden, „monoklin aufgesetzt wäre; beobachtet man jedoch „in den Säulenflächen die Maxima der Auslöschungen „so sieht man, dass dieselben nicht symmetrisch zu „der vermeintlichen Symmetrieebene liegen; es ist

„demnach wahrscheinlich, dass die Krystalle dem „triklinen System angehören."

Die Löslichkeit des Coffeïnmethyljodid's ist am grössten in Wasser, geringer in Alkohol und verschwindend in Chloroform und Aether. Dasselbe ist gleich dem Coffeïn geruchlos und besitzt ebenfalls den charakteristisch bitteren Geschmack des letzteren. Sein Gehalt an Krystallwasser ist gleich demjenigen des Coffeïn's; dem Einfluss von Wärme gegenüber verhält es sich jedoch anders.

Während nämlich das Coffeïn schon bei einer Temperatur von 100° C. merklich zu verdampfen beginnt, zeigt das Coffeïnmethyljodid diese Eigenschaften nicht, verhält sich im Gegentheil Temperaturen bis 180° C. gegenüber vollständig indifferent. Erst bei einer zwischen 190—195° C. liegenden Temperatur tritt Zersetzung in Coffeïn und Methyljodid, seine beiden Componenten, ein. Illustrirt wird dieser Vorgang durch folgenden Versuch:

0,354 Grm. Coffeïnmethyljodid verloren durch Trocknen bei einer Temperatur von 100° C.:

0,018 Grm. = 5,08% H_2O.

Der 0,336 Grm. betragende Rückstand wurde 10 Minuten lang einer Temperatur von 195° C. ausgesetzt und zeigte nach dem Erkalten im Exsiccator einen Gewichtsverlust von:

0,143 Grm. = 42,56%.

Abgesehen davon, dass dieser Gewichtsverlust auffallend mit dem Gehalt des Coffeïnmethyljodid's an Jodmethyl (nach der Gleichung:

$$C_8H_{10}N_4O_2(CH_3J) : CH_3J = 100 : \times$$
$$(336) \quad : (142) \quad \times = 42{,}26\%)$$

übereinstimmt, findet die Annahme einer Zersetzung im Sinne der Gleichung:

$$C_8H_{10}N_4O_2(CH_3J) = C_8H_{10}N_4O_2 + CH_3J$$

eine weitere Unterstützung durch die Thatsache, dass der nach dem Erhitzen des Coffeïnmethyljodid's auf 195° C. verbleibende Rückstand dagegen den Schmelzpunkt des Coffeïn's (230,5° C.), dagegen eine Jodreaction nicht mehr zeigt.

Wenn nun aus dem Gesagten hervorgeht, dass die Bindung des Jodmethyl-Moleküls eine sehr innige nicht sein kann, so folgt hieraus keineswegs, dass die Bildung neuer Verbindungen durch alleinigen Austausch des Jodatoms gegen andere Elementar-Atome resp. Atomgruppen ausgeschlossen sei. Im Gegentheil stösst eine derartige Substitution bei Anwendung der geeigneten Bedingungen auf keinerlei Schwierigkeiten, sondern führt vielmehr zu einer Reihe salzartiger Verbindungen, deren Studium an sich nicht allein von hohem Interesse ist, deren Zersetzungen und Spaltungsprodukte sogar einen neuen Weg zum Einblick in die Constitution des Coffeïn's zu eröffnen scheinen. Doch soll zunächst der unter Leitung des Herrn Prof. Schmidt in Halle a. S. angefertigte Theil dieser Arbeit beschrieben werden, um dann die auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus in Freiburg i. B. ausgeführte Fortsetzung zu behandeln.

Mutterlaugen des Coffeïnmethyljodid's.

Tilden[1]) berichtet in seiner Arbeit: „Ueber die Bildung von Jodiden einiger organischer Basen“ über das Auftreten eines Körpers der Formel ($C_8H_{10}N_4O_2(HJ)J_2$), den er erhielt, wenn er Coffeïn in verdünnter Jodwasserstoffsäure auflöste und dieser Lösung einige Tropfen einer concentrirten Jodtinctur zusetzte.

Einen diesem Tilden'schen Salze analogen Körper der Formel:

$$[C_8H_{10}N_4O_2(CH_3J)J_2]$$

erhielt auch ich als Nebenproduct bei der Umkrystallitation des Coffeïnmethyljodid's. Häufig war das Auftreten dieses Coffeïnmethylperjodid's sehr lästig, da es die Reindarstellung des einfachen Jodides erschwerte — da aber die Bedingungen zur Bildung desselben nicht ermittelt werden konnten, so liess sich diese Störung nicht verhindern.

Durch Analyse überzeugte ich mich von der Richtigkeit der vorstehenden Formel:

1) 0,2015 Grm. fein pulverisirter, in Wasser suspendirter Substanz wurden durch Einleiten eines Schwefelwasserstoff-Stromes zerlegt; die Beendigung dieses Processes wird an dem Eintritt vollständiger Farblosigkeit der Flüssigkeit erkannt. Nachdem das darin gelöste Schwefelwasserstoffgas durch vorsichtiges Erhitzen und Einleiten von Kohlensäure entfernt war, wurde die zuvor noch durch ein

[1]) Journ. pr. Chem. 96/371 u. f.

Faltenfilter gegebene Flüssigkeit mit Silbersalpeter im Ueberschuss versetzt und mit Salpetersäure angesäuert. Die Jodbestimmung lieferte:

0,238 Grm. AgJ = 64,08% J.

2) 0,213 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegter reducirter Kupferspirale verbrannt lieferten:

0,141 Grm. CO_2 = 18,05% C.
0,0495 Grm. H_2O = 2,58% H.

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$(C_8H_{10}N_4O_2(CH_3J)J_2)$.
C	—	18,05%	18,30%
H	—	2,58„	2,20„
J	64,08%		64,57„

Das Coffeïnmethylperjodid krystallisirt in grossen, metallisch-grün gefärbten, wasserfreien Blättchen, die jedoch bei durchscheinendem Licht eine tiefe Braunfärbung zeigen. Die Bestimmung des Schmelzpunktes ist auch hier, aus den bei dem einfachen Jodid angegebenen Gründen, nicht möglich, da beim Erhitzen Joddämpfe entweichen und ein Theil der Substanz in weissen Nadeln sublimirt, wonach die Annahme einer Zersetzung in Coffeïn, Jod und Jodmethyl zulässig erscheint. Lässt nun die Art der Entstehung dieses Coffeïnmethylperjodid's bei der Umkrystallisation des Coffeïnmethyljodid's auf eine Zersetzung des letzteren durch molekulare Umlagerung schliessen, so gewinnt die Frage nach dem Verhalten des Coffeïnrestes und dem Verbleib der nach den Formelgleichungen:

1) $[C_8H_{10}N_4O_2(CH_3J)]_3 = [C_8H_{10}N_4O_2(CH_3J)J_2 + 2\,CH_3 + 2\,C_8H_{10}N_4O_2.$

2) $[C_8H_{10}N_4O_2 \mid CH_3]_2 = 2\,C_8H_9(CH_3)N_4O_2 + 2\,H$

in Freiheit gesetzten beiden Wasserstoffatome ein gewisses Interesse.

Einmal würde die Entstehung des Coffeïnmethylperjodid's auf diese Weise erklärt, ein ander mal aber ein Fingerzeig für eine Darstellungsmethode des Methylcoffeïn's gegeben sein. Leider war es mir nicht vergönnt einen experimentellen Nachweis für diese Annahme zu erbringen, und muss es späteren Untersuchungen überlassen bleiben, vielleicht auf viel einfacherem Wege diese Frage zu lösen. Der schliessliche, feste Rückstand der Mutterlaugen bestand offenbar aus einem Gemisch von Coffeïn, Coffeïnmethyljodid und einem gelblich gefärbten, warzenförmig-krystallinischen Körper, höchst wahrscheinlich dem Methylcoffeïn. Eine Trennung dieses Gemisches durch Umkrystallisation war nicht möglich.

Wenn nun auch die Bildung des Coffeïnmethylperjodid's eine Erklärung durch vorstehende Annahme zulässt, so verläuft dieser Process keineswegs so einfach, wie die Formel:

$$3\ C_8H_{10}N_4O_2(CH_3J) = [C_8H_{10}N_4O_2(CH_3J)J_2] + 2\ C_8H_{10}N_4O_2 + 2\ CH_3$$

anzudeuten scheint. Schon der Geruch der Mutterlaugen nach Methylamin kündigt eine weitergehende Zersetzung an.

Um nun zu entscheiden, ob vielleicht unter Aufnahme der nach obiger Formelgleichung disponiblen CH_3-Gruppen, ausser Monomethylamin eine Bildung von Di- oder Trimethylverbindungen dieser Base stattgefunden habe, wurde die alkoholische Mutterlauge mit Kalkhydrat versetzt der Destillation unterworfen. Das in 25%er Salzsäure aufgefangene Destillationsproduct wurde auf dem Wasserbade eingeengt, mit Platinchlorid versetzt und die sich dabei abscheidende krystallinische Masse nochmals aus reinem Wasser umkrystallisirt. Die sehr schön ausgebildeten hexagonalen Blättchen bestan-

den aber nur aus dem Platindoppelsalz von Monomethylamin, da die damit ausgeführte Analyse folgendes Resultat lieferte:

0,280 Grm. Substanz hinterliessen bei vorsichtigem Glühen:

0,115 Grm. Pt = 41,1% N.

Der Destillationsrückstand wurde behufs Entfernung des Kalk's mit Kohlensäure behandelt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat eingeengt und über concentrirter Schwefelsäure sich selbst überlassen. Da nach geraumer Zeit eine Abscheidung nicht stattgefunden hatte, wurde von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Ausser Coffeïnmethylperjodid und Monomethylamin war nur noch Ameisensäure in ganz geringer Menge in den Mutterlaugen nachweisbar. Es hatte also eine tiefer greifende Zersetzung der intermediären Zersetzungsproducte des Coffeïnmethyljodid's stattgefunden.

Coffeïnmethylhydroxyd $C_8H_{10}N_4O_2(CH_3OH)$.

Diese bis jetzt nicht bekannte Base konnte nur dann dargestellt werden, wenn es gelang, einen Austausch des Jodatoms im Coffeïnmethyljodid gegen die Hydroxylgruppe herbeizuführen. Zu diesem Zwecke wurde Coffeïnmethyljodid in möglichst wenig Alkohol aufgelöst und dieser Lösung frischbereitetes feuchtes Silberoxyd, das zuvor gut abgepresst war, im Ueberschuss zugesetzt. Da bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung nicht bemerkbar war, wurde das Gemisch unter fortwährendem Umschütteln gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Schon bei einer Temperatur von ca. 30° C. erfolgt die an der helleren Färbung des Niederschlages erkenntliche Reaction mit ziemlicher Raschheit. Die durch mehrmaliges Dekantiren und schliessliche Filtration von dem fein suspendirten Silberoxyd befreite Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten an einem mässig warmen Orte eine krystal-

linische Masse von marzipanartiger Beschaffenheit. Letztere sowohl, wie auch die fest aneinander haftende, concentrisch geordnete krystallinische Structur dieses Materials, das bei kurzer Berührung mit der Luft eine röthliche Färbung annahm, liessen dasselbe zur Analyse wenig geeignet erscheinen und machten den Versuch, durch Umkrystallisation aus einem anderen Lösungsmittel demselben eine zweckentsprechendere Form zu geben, nothwendig. Als ein solches bewährte sich das Chloroform, indem dieses, in kleinen Portionen auf Uhrgläsern zur Anwendung gebracht, durch rasche Verdunstung eine durch Berührung mit der Luft bedingte Zersetzung ausschloss, und ein rein weisses zur Analyse sich wohl eignendes Material lieferte. Wenn auch selbst dann noch der zersetzende Einfluss der Atmosphäre nicht vollständig ausgeschlossen war, so lassen doch die nachstehenden Resultate der Analysen keinen Zweifel über die Natur und die Reinheit des vorliegenden Körpers aufkommen:

1) 0,327 Grm. des frisch bereiteten und zwischen Fliesspapier gepressten Materials lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale:
   0,530 Grm. CO_2 = 44,19% C.
   0,208 Grm. H_2O = 7,07% H.
2) Desgleichen gaben 0,209 Grm. Substanz unter denselben Bedingungen:
   0,339 Grm. CO_2 = 44,23% C.
   0,140 Grm. H_2O = 7,44% H.
3) Ebenso lieferten 0,211 Grm. Substanz unter denselben Vorsichtsmassregeln:
   0,341 Grm. CO_2 = 44,07% C.
   0,136 Grm. H_2O = 7,16% H.
4) 0,154 Grm. Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp:
   0,251 Grm. Pt = 23,1% N.

	Gefunden:				Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	$C_8H_{10}N_4O_2(CH_3OH)+H_2O$.
C	44,19	44,23	44,07%	—	44,26%
H	7,07	7,44	7,16„	—	6,55„
N	—	—	—	23,1%	22,95„

Eine directe Wasserbestimmung war desshalb nicht ausführbar, weil das Coffeïnmethylhydroxyd bereits bei 95° C. schmilzt, das Molekül Krystallwasser jedoch schon beim Liegen über Aetzkalk abgiebt. Aus diesem Grunde wurde das auf diese Weise getrocknete Material der abermaligen Analyse unterworfen, und so der Nachweis für die Richtigkeit vorstehender Annahme erbracht:

1) 0,205 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung unter Anwendung obiger Vorsichtsmassregeln:
   0,354 Grm. CO_2 = 47,08% C.
   0,124 Grm. H_2O = 6,71% H.
2) 0,211 Grm. angewandter Substanz gaben:
   0,364 Grm. CO_2 = 47,04% C.
   0,134 Grm. H_2O = 7,05% H.
3) 0,203 Grm. Substanz lieferten ebenso:
   0,355 Grm. CO_2 = 47,69% C.
   0,125 Grm. H_2O = 6,83% H.
4) 0,202 Grm. gaben auf gleiche Weise verbannt:
   0,356 Grm. CO_2 = 47,92% C.
   0,129 Grm. H_2O = 7,09% H.
5) 0,205 Grm. derselben Substanz gaben nach der Will- und Varrentrapp'schen Methode analysirt:
   0,348 Grm. Pt = 24,2% N.

	Gefunden:					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_8H_{10}N_4O_2(CH_3OH)$
C	47,08	47,04	47,69	47,92%	—	47,78%
H	6,71	6,83	6,83	7,09„	—	6,19„
N	—	—	—	—	24,2%	24,8 „

Beim Verbrennen des Coffeïnmethylhydroxyd's wurde eine Zersetzung desselben beobachtet, die ihren Anfang in der Nähe des Schmelzpunktes zu nehmen scheint. Während nämlich beim Erhitzen des Körpers ein Theil desselben an der noch nicht erhitzten Stelle des Verbrennungsrohres ein weisses Sublimat von ausgeprägt nadelförmiger Structur bildet, schmilzt ein anderer im Platinschiffchen zu einer braunen öligen Flüssigkeit, die sich durch ihre Schwerverbrennlichkeit auszeichnet.

Die wässerige Lösung dieser Base zeigt zunächst schwach alkalische, nach einiger Zeit neutrale, ja später sogar schwach saure Reaction — ein Zeichen für die grosse Zersetzbarkeit dieses Körpers. Ueber das Verhalten des Coffeïnmethylhydroxyd's bei der Bildung von Salzen sowie dessen Zersetzungsproducte soll weiter unten ausführlich berichtet werden. Zunächst hielt ich es für meine Aufgabe zu untersuchen, ob die Additionsfähigkeit des Coffeïn's mit der Aufnahme des einen Jodmethyl-Moleküls erschöpft sei, oder ob es unter geeigneten Bedingungen möglich sei, eine zweite Alkylgruppe in die Verbindung einzuführen.

Allgemein wird das Coffeïn als eine tertiäre Base angesehen, während die Litteratur keinen Beweis für diese Annahme bietet. Um nun festzustellen, ob dieselbe richtig sei, wurde der Versuch gemacht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Coffeïnmethylhydroxyd ein zweites Alkyl-Molekül in die Coffeïnverbindung einzuführen.

Zu diesem Zwecke wurden je 10 Grm. Coffeïnmethylhydroxyd mit der doppelten Gewichtsmenge Jodmethyl in dickwandige Glasröhren eingeschmolzen und zunächst 4 Stunden lang einer Temperatur von 130° C. ausgesetzt. Das Einwirkungsproduct wurde in derselben Weise umkrystallisirt, wie dies bei dem Coffeïnmethyljodid geschehen war. Wenn nun auch die Ausbeute relativ nicht so günstig ausfiel, wie nach Massgabe des Mono-Additions-

productes zu erwarten gewesen wäre, so ist dies wohl anderen, nicht näher festzustellenden Einflüssen zuzuschreiben. Da aber auch die Krystallform nicht mit derjenigen des Coffeïnmethyljodid's übereinzustimmen schien, sandte ich nochmals einige Exemplare zur Feststellung der Identität an Herrn Dr. Lüdecke, der mir aber Folgendes darüber schrieb:

„Die Krystallformen des mir an zweiter Stelle „übergebenen Körpers sind wahrscheinlich identisch „mit denen des Coffeïnmethyljodid's. Es sind von „3 Flächenpaaren umschlossene Formen, welche Flä„chen unter, wie es scheint, ungleichen Winkeln „aufeinanderstehen. Gewöhnlich ist eine Fläche „gross tafelartig ausgebildet; der ebene Winkel be„trägt 76°, wie beim Coffeïnmethyljodid, und die „Auslöschungen bilden mit den beiden Seiten Winkel „von 20° und 56°, ganz ebenso wie bei dem oben „genannten Körper auch."

Die Analyse endlich lieferte denn auch ein mit obiger Ansicht übereinstimmendes Resultat:

1) 0,205 Grm. lufttrockener Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegter reducirter Kupferspirale verbrannt gaben:
   0,230 Grm. CO_2 = 30,59% C.
   0,088 Grm. H_2O = 4,76% H.
2) Eine mit 0,2165 Grm. derselben Substanz ausgeführte Jodbestimmung gab:
   0,144 Grm. AgJ = 35,80% J.
3) 0,199 Grm. lieferten ebenso:
   0,131 Grm. AgJ = 35,72% J.

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$C_8H_{10}N_4O_2(CH_3J) + H_2O$.
C	30,59%	—	—	30,51%
H	4,76„	—	—	4,23„
J	—	35,80	35,72%	35,87„

Weitere Versuche, ein zweites Molekül Jodmethyl dem Coffeïn zu addiren, wurden in der Weise ausgeführt, dass zunächst bei einer Temperatur von 100° C. im Wasserbade je 4, 6, 8 und 10 und schliesslich 12 Stunden die Einwirkung vorgenommen wurde. Ausserdem wurde noch bei Temperaturen von 140 — 200° C. in gleicher Weise operirt, ohne ein anderes Resultat zu erzielen, und würde sonach die Annahme, dass das Coffeïn als eine tertiäre Base aufzufassen sei, als richtig zu bezeichnen sein.

Zersetzung des Coffeïnmethylhydroxydes durch trockene Destillation.

Als charakteristisch für die quaternären Ammoniumbasen bezeichnet A. W. Hofmann die Eigenschaft derselben bei der trockenen Destillation in alkylsubstituirte tertiäre Basen unter Abspaltung von Wasser zerlegt zu werden, z. B.:

$$C_8H_{16}NCH_3CH_3OH = H_2O + C_8H_{15}(CH_3)_2N$$

Methylconiïnmethylhydroxyd Dimethylconiïn.

Es musste also von gewissem Interesse sein, zu sehen, ob das Coffeïnmethylhydroxyd diese Eigenschaft mit den von Hofmann beschriebenen theile. War letzteres der Fall, so wäre die Entstehung einer neuen Base, eines methylsubstituirten Coffeïn's zu erwarten:

$$C_8H_{10}N_4O_2(CH_3OH) = H_2O + C_8H_9(CH_3)N_4O_2$$

Coffeïnmethylhydroxyd Methylcoffeïn.

In einen gut gereinigten und sorgfältig getrockneten Destillationskolben wurden zu jedem Versuch je 8 Grm. Coffeïnmethylhydroxyd gebracht, nachdem der Retortenhals mit einer, mit verdünnter Salzsäure beschickten Vorlage verbunden war. Hierauf wurde der Retorten-Inhalt mittelst directer Flamme vorsichtig und möglichst gleichmässig erhitzt. Unter heftigem Aufschaumen der Substanz fand eine deutlich sichtbare Abspaltung von Wasser und Methylamin statt. Während ersteres in tropfbar-flüssiger Form an den kälteren Theilen des Retortenhalses condensirt wurde, war die Entwickelung

des Methylamin's in Gestalt dicker, weisser Nebel eine so heftige, dass an der vorgelegten Salzsäure ein beträchtliches Steigen nach der Retorte zu bemerkbar wurde. Nachdem sich der Retorten-Inhalt beruhigt hatte, fand ein gleichmässiger Uebergang eines Theiles der ölig-dickflüssigen Masse nach dem Retortenhalse zu statt, woselbst derselbe zu einer strahlich-krystallinischen Paste von stark methylaminartigem Geruche erstarrte, bis der schliessliche Destillationsrückstand nur noch ein, in Wasser fast unlösliches, kohlig-poröses Conglomerat von schlackigem Bruch bildete. Weitere im Wasserstoffstrom ausgeführte Destillationsversuche verliefen äusserlich in ganz gleicher Weise.

Die Charakterisirung der hierbei entstandenen Producte geschah folgendermassen:

Zur Fixirung der gasförmigen Spaltungsproducte wurden die jeweiligen Vorlagen-Inhalte nach beendigter Destillation mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt und eingedampft, getrocknet, gewogen, hierauf geglüht und hierauf das Gewicht des Glührückstandes bestimmt. Die Durchschnittszahl der auf diese Weise ausgeführten Platinbestimmungen betrug:

$$40{,}71\%\ \text{Pt.}$$

Obschon dieser Werth genau dem aus der Formel des Dimethylammoniumplatinchlorid's nach der Gleichung

$$(NH(CH_3)_2HCl)_2PtCl_4 = 40{,}71\%\ \text{Pt}$$

berechneten entspricht, so ist damit die Annahme, dass der fragliche Körper aus einem Gemisch von Mono- Di- und Tri-Methylamin bestehe, keineswegs ausgeschlossen, doch wurde diese Frage nicht experimentell entschieden.

Grössere Schwierigkeiten indessen, ein einheitliches für die Analyse brauchbares Material zu gewinnen, bot das feste Destillationsproduct: Offenbar ein Gemisch verschiedener Körper darstellend, wahrscheinlich aus

Coffeïn und Methylcoffeïn bestehend, konnte dasselbe selbst durch die verschiedensten Methoden nicht in der gewünschten Weise getrennt werden.

Das Product der ersten Darstellung, aus Alkohol und hierauf aus Wasser nochmals umkrystallisirt, lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

1) 0,204 Grm. angewandter Substanz:
0,371 Grm. CO_2 = 49,65% C.
0,104 Grm. H_2O = 5,55% H.

2) 0,2175 Grm. Substanz:
0,406 Grm. CO_2 = 50,90% C.
0,140 Grm. H_2O = 7,15% H.

Bei einer zweiten Darstellung erhaltenes, in seinem Aeusseren dem Coffeïn sehr ähnliches Material, das nach einer zunächst damit ausgeführten Wasserbestimmung 5,8% H_2O enthielt, lieferte bei der Verbrennung:

3) 0,187 Grm. angewandter Substanz:
0,341 Grm. CO_2 = 49,73% C.
0,097 Grm. H_2O = 5,76% H.

Das aus weiteren Darstellungen stammende Material wurde, um einer event. Zersetzung durch Wasser vorzubeugen, aus Aether umkrystallisirt. Da aber Aether nur geringe Mengen dieses Körpers aufzunehmen vermag, so waren, obschon die Sättigung bei Siedetemperatur (30° C.) in einer mit Rückflusskühler verbundenen geradewandigen Flasche geschah, doch grosse Flüssigkeitsmengen erforderlich. Die Abscheidung des fraglichen Körpers erfolgte in concentrisch gruppirten Krystallnadeln innerhalb 2—3 Tagen anscheinend ziemlich vollständig. Eine von der nach zweimaliger Umkrystallisation farblosen Verbindung ausgeführte Wasserbestimmung ergab beim Trocknen auf 100° C. einen Gewichtsverlust von 0,028 Grm. auf 0,4175 Grm. angewandter Substanz, ent-

sprechend 6,4% H_2O. Der Schmelzpunkt des Trockenrückstandes wurde zwischen 222—229° C. gefunden.

Trotz der, dem Aeusseren nach zu schliessen, einheitlichen Natur des Körpers ergaben die von demselben ausgeführten Analysen durchaus keine constanten Zahlen, wie folgende Aufstellung ergiebt:

4) 0,208 Grm. angewandter Substanz:
0,385 Grm. CO_2 = 50,48% C.
0,107 Grm. H_2O = 5,67% H.

5) 0,168 Grm. Substanz:
0,318 Grm. CO_2 = 51,32% C.
0,109 Grm. H_2O = 7,16% H.

6) 0,210 Grm. Substanz:
0,3545 Grm. CO_2 = 46,00% C.
0,108 Grm. H_2O — 5,71% H.

7) 0,208 Grm. Substanz:
0,380 Grm. CO_2 = 49,80% C.
0,100 Grm. H_2O = 5,34% H.

Da nun von den sämmtlichen hier angeführten Analysen 3 zur Formel des Coffeïn's führen, nämlich:

	Gefunden:			Berechnet für:
	Nr. 1	3	7	$C_8H_{10}N_4O_2$.
C	49,65	49,73	49,80%	49,48%
H	5,55	5,76	5,34„	5,15„

und da ferner wieder die Resultate dreier Verbrennungen annähernd mit den aus dem Methylcoffeïn berechneten Werthen übereinstimmen:

	Gefunden:			Berechnet für:
	Nr. 2	4	5	$C_8H_9(CH_3)N_4O_2$.
C	50,90	50,48	51,32%	51,92%
H	7,15	5,67	7,16„	5,28„

so gewinnt die Annahme, dass hier ein Gemisch von Coffeïn und Methylcoffeïn vorlag, bis zu einem gewissen Grade an Wahrscheinlichkeit.

Zur weiteren Begründung dieser Ansicht wurde das Goldsalz dieser Körper darzustellen versucht, indem Goldchlorid einer mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösung derselben zugesetzt wurde. Der sich abscheidende goldgelbe, krystallinische Niederschlag wurde auf einem Filter ausgewaschen, und nachdem derselbe bei 100° C. getrocknet war, analysirt:

0,2485 Grm. Substanz verbrannt, gaben:

0,154 Grm. CO_2 = 16,90% C.
0,066 Grm. H_2O = 2,94% H,

während der im Porcellanschiffchen verbleibende Rückstand:

0,088 Grm. = 35,41% Au.

	Gefunden:	Berechnet für: $AuCl_3(C_8H_{10}N_4O_2HCl) + H_2O$.
C	16,90%	17,35%
H	2,94„	2,25„
Au	35,41„	35,80„

Wenn nun auch hieraus nur das Vorhandensein des Goldchlorid-Coffeïn's dargethan zu sein scheint, so lehrt doch der ganze Verlauf des Destillationsprocesses, dass die dabei stattfindende Zersetzung der Basis unter Abspaltung von Wasser und Methylamin vor sich geht, und dass ferner Coffeïn z. Th. wenigstens unzersetzt überdestillirt. Ob nun Methylcoffeïn gleichfalls gebildet wird, liess sich leider in diesen Versuchen nicht feststellen, wie ja auch bis jetzt nach Ansicht einzelner Forscher die von A. W. Hofmann bei der trockenen Destillation von Dimethylconiïn und einigen anderen Körpern beobachtete Zersetzung im Sinne der oben angeführten Glei-

chung keinen Anhalt zur Erkennung der quaternären Ammoniumbasen liefert.

Jedenfalls, und dies geht mit Sicherheit aus vorstehenden Versuchen hervor, verläuft dieser Vorgang behufs Darstellung alkylsubstituirter tertiärer Basen nicht in allen Fällen in so glatter Weise, als es nach der von A. W. Hofmann für das Dimethylconiïn aufgestellten Formel auch hier zu erwarten gewesen wäre. Denn obschon wir es in dem Methylcoffeïnhydroxyd mit einer quaternären Ammoniumbase par excellence zu thun haben, deutet das Auftreten des Methylamin's bei der trockenen Destillation auf eine hierbei gleichzeitig eintretende tiefergreifende Zersetzung, die ein genaues Erkennenlassen der Hauptspaltungsproducte wesentlich beeinträchtigt.

Einwirkung von Mineralsäuren auf Coffeïnmethylhydroxyd.

Um die basischen Eigenschaften des Coffeïnmethylhydroxyd's bei der Bildung von Salzen zu studiren, wurden wässerige Lösungen der Base mit Salz- resp. Schwefelsäure versetzt und über concentrirter Schwefelsäure im luftverdünnten Raum der Krystallisation überlassen. Erst nach längerem Stehen schieden dieselben farblose Krystalle von spitzer, scharfkantiger Form ab, die Anfangs als die entsprechenden Salze angesprochen wurden. Allerdings stand die Menge derselben keineswegs in dem Verhältniss, wie nach Massgabe der in Anwendung gebrachten Substanzen hätte erwartet werden sollen. Als nun aber das vermeintlich salzsaure Salz bei einer Chlorbestimmung keineswegs eine Chlorreaction mit $AgNO_3$ lieferte — im Gegentheil das Silber zur Metallform reduzirt ausfiel — und da ferner beide Salze, das scheinbare salz- und schwefelsaure, beim Liegen an der Luft eine gleichmässige Violettfärbung annahmen, so entstand die Vermuthung, dass der fragliche Körper die von Rochleder entdeckte Amalinsäure sei.

Behufs Feststellung der Identität dieses von Rochleder mit dem Namen Amalinsäure bezeichneten Körpers mit dem mir hier vorliegenden führte ich die von genanntem Forscher als ekarakteristisch angegebenen Farbenreactionen mit Barythydrat, Ammoniak und schwefelsaurem Eisenoxyd etc. aus. Die hierbei gewonnenen Anhaltspunkte fanden eine weitere Bestätigung in nachstehenden mit der Amalinsäure ausgefürten Analysen:

1) 0,224 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale verbrannt, lieferten:

0,345 Grm. CO_2 = 41,96% C.
0,087 Grm. H_2O = 4,31% H.

2) 0,221 Grm. Substanz gaben auf dieselbe Weise verbrannt:

0,338 Grm. CO_2 = 41,73% C.
0,090 Grm. H_2O = 4,52% H.

3) 0,266 Grm. einer anderen Darstellung entstammend gaben ebenso:

0,413 Grm. CO_2 = 42,30% C.
0,103 Grm. H_2O = 4,30% H.

4) 0,191 Grm. Substanz nach Will und Varrentrapp behandelt, hinterliessen:

0,2175 Grm. Pt = 16,33% N.

Der Amalinsäure wurde von Rochleder die Formel $C_{12}H_{12}N_4O_7$ zugeschrieben, obschon seine dieser Annahme zu Grunde liegenden Analysen sich nicht gerade durch grosse Uebereinstimmung auszeichnen. Dargestellt wurde diese Säure von Rochleder durch Einwirkung von Chlorgas auf einen mässig erwärmten, wässerigen Coffeïnbrei. Neuerdings nun stellten Maly & Andreash dieselbe Säure synthetisch dar und gaben derselben auf Grund exactester Forschung die Formel $C_{12}H_{14}N_4O_8$; dieselbe enthält demnach ein Molekül Wasser mehr, als die ältere Rochleder'sche Formel annimmt, und wie dieselbe in den Lehrbüchern fälschlicher Weise aufgeführt ist. Wie auch aus nachstehender Zusammenstellung der von mir gefundenen Werthe hervorgeht, beansprucht die Maly-Andreash'sche Formel die grössere Correctheit für sich.

I. Rochleder's Formel der Amalinsäure.

	Von mir gefunden:				Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	$C_{12}H_{12}N_4O_7$.
C	41,96	41,73	42,30%	—	44,44%
H	4,31	4,52	4,30„	—	3,70„
N	—	—	—	16,33%	17,28„

II. Maly und Andreash Amalinsäure.

Von mir gefunden: im Mittel:	Berechnet für: $C_{12}H_{14}N_4O_8$.
C 41,99%	42,10%
H 4,37„	4,09„
N 16,33„	16,37„

Die Amalinsäure ist nahezu unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, nur schwer löslich in stark mit Salzsäure angesäuertem Wasser in der Siedehitze. Bei längerem Kochen mit Salzsäure löst sie sich unter Zersetzung auf; das Zersetzungsproduct (Cholestrophan) entwickelt auf Zusatz von Natron den charakteristischen Geruch nach Ammoniak und Methylamin. Während der Schmelzpunkt dieser Säure nicht zu ermitteln ist, da bei 160° C. unter Braunfärbung Zersetzung eintritt, bietet die Murexid-Reaction ein bequemes Mittel zu ihrer Erkennung.

Um nun aber gleichzeitig die übrigen bei der Zersetzung des Coffeïnmethylhydroxyd's durch Säuren auftretenden Spaltungsproducte kennen zu lernen, wurden die nach dem Umkrystallisiren der Amalinsäure resultirenden Mutterlaugen zunächst mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt. Der hierbei entstandene Krystallbrei von Platindoppelsalzen wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt; letzterer wurde noch Ameisensäure nachgewiesen. Der krystallinische Niederschlag

aber bestand, wie schon beim Auflösen desselben behufs Umkrystallisation festgestellt wurde, keineswegs aus einem einheitlichen Producte. Während nämlich ein Theil schon beim Schütteln mit verhältnissmässig wenig Wasser in Lösung ging, blieb ein anderer Theil vollständig ungelöst, so dass eine Trennung dieser beiden Körper keinerlei Schwierigkeiten bereitete.

Der in Wasser lösliche Theil krystallisirte nach längerer Zeit in schönen, ziemlich starken, hexagonalen Blättchen, die sich bei der Analyse als aus reinem Monomethylammonium-Platinchlorid bestehend erwiesen:

1) 0,2435 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei bei vorgelegter reducirter Kupferspirale verbrannt, lieferten:

0,049 Grm. CO_2 = 5,38% C.
0,004 Grm. H_2O = 2,87% H.

Der Platinrückstand betrug:

0,101 Grm. = 41,47% Pt.

Ein vergleichender Rückblick auf die hier gewonnenen Resultate lässt erkennen, dass zur Bildung von 1 Mol. Amalinsäure je zwei Moleküle Coffeïnmethylhydroxyd in Action getreten sein müssen; Der Process dürfte in folgender Formelgleichung seinen Ausdruck finden:

$$2\,[C_8H_{10}N_4O_2(CH_3OH)] + 5\,H_2O = C_{12}H_{14}N_4O_8 + 4\,NCH_5 + 2.\,CH_2O_2.$$

Es erübrigte nun noch, den auf Zusatz von Platinchlorid zu den Mutterlaugen der Amalinsäure gebildeten und in Wasser unlöslichen Körper zu charakterisiren. Mit Ausnahme von viel kochendem, stark mit Salzsäure angesäuertem Wasser erwiesen sich alle sonstigen Lösungsmittel als wirkungslos: Aus dieser salzsauren Lösung aber krystallisirt diese Platinverbindung bereits nach kurzer Zeit in kleinen, wohl ausgebildeten, augen-

scheinlich dem triklinen System angehörigen Krystallen. Die durch Analyse gewonnenen Daten weisen auf das Coffeïnmethylchlorid-Platindoppelsalz hin:

1) 0,253 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,247 Grm. CO_2 = 26,62% C.
0,0835 Grm. H_2O = 3,66% H,

während der im Porcellanschiffchen verbleibende Platin-Rückstand nach mehrmaligem Glühen:

0,0595 Grm. = 23,52% betrug.

2) 0,250 Grm. Substanz lieferten unter ganz gleichen Bedingungen:

0,242 Grm. CO_2 = 26,40% C.
0,077 Grm. H_2O = 3,42% H.

Der Platinrückstand betrug:

0,059 Grm. = 23,60% Pt.

3) 0,256 Grm. Substanz lieferten bei der Analyse nach Will und Varrentrapp:

0,246 Grm. Pt entspr. 13,80% N.

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$[C_8H_{10}N_3O_2(CH_3Cl)]_2PtCl_4$:
C	26,62	26,40%	—	26,08%
H	3,66	3,42„	—	3,14„
Pt	23,52	23,60„	—	23,83„
N	—	—	13,80%	13,53„.

Um mich jedoch zu vergewissern, dass ich es hier wirklich mit dem Platindoppelsalz des Coffeïnmethylchlorid's und nicht doch vielleicht mit einem isomeren Spaltungsproduct des Coffeïnmethylhydroxyd's zu thun hatte, schlug ich folgenden Weg ein.

In eine salzsaure Lösung des Platindoppelsalzes wurde unter Erwärmen derselben so lange Schwefel-

wasserstoffgas eingeleitet, bis sämmtliches Platin ausgefällt war. Das Filtrat hiervon wurde durch nochmaliges gelindes Erwärmen und Einleiten eines Kohlensäure-Stromes von dem in demselben gelösten Schwefelwasserstoff befreit und hierauf auf dem Wasserbade eingeengt. Ein Theil dieser syrupösen Masse wurde mit Goldchlorid im Ueberschuss versetzt und der sich ausscheidende goldgelbe krystallinische Niederschlag nochmals aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Dies bei weitem löslichere Goldsalz krystallisirt in wohl ausgebildeten, wasserfreien Nadeln, die der Analyse unterworfen dasselbe als das Coffeïnmethylchlorid-Goldchlorid erkennen liessen.

1) 0,265 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Blei bei vorgelegter reducirter Kupferspirale verbrannt:
0,197 Grm. CO_2 = 20,18% C.
0,066 Grm. H_2O = 2,76% H.

2) 0,2431 Grm. Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp:
0,166 Grm. Pt entspr. 9,71% N.

3) 0,265 Grm. Substanz hinterliessen beim Verbrennen einen Rückstand von:
0,095 Grm. Au = 36,12%.

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$AuCl_3(C_8H_{10}N_4O_2(CH_3Cl)$.
C	20,18%	—	—	19,49%
H	2,76„	—	—	2,37„
N	—	9,71%	—	10,20„
Au	—	—	36,12%	36,07„.

Ein anderer Theil der syrupösen Masse wurde zur Krystallisation über concentrirte Schwefelsäure in einen luftverdünnten Raum gestellt. Die nach geraumer Zeit entstandenen, an der Luft rauchenden Krystalle zogen mit so grosser Begierde Wasser an, dass von einer Un-

tersuchung derselben abgesehen werden musste — sie bestanden offenbar aus Coffeïnmethylchlorid.

Endlich wurde behufs Gewinnung der freien Base ein Theil der zu vorstehenden Versuchen verwandten Substanz mit Natronhydrat in einem Scheidetrichter behandelt. Die mit Aether resp. Chloroform erhaltenen Auszüge hinterliessen bei ihrer Verdunstung so verschwindend kleine Mengen eines basisch reagirenden Körpers, dass von einer Fortsetzung der Versuche in dieser Richtung Abstand genommen wurde. Dies konnte um so leichter aus dem Grunde geschehen, als nach allen bis dahin gewonnenen Resultaten ja nur das Ausgangsmaterial selbst, das Coffeïnmethylhydroxyd, das Endproduct dieser Versuchsreihe bilden konnte.

Die Unzulänglichkeit dieser Methode, durch Einwirkung von Säuren auf das Hydroxyd Salze desselben darzustellen, war durch vorstehende Versuche dargethan und ich führte nun auf Veranlassung des Herrn Professor Claus die Arbeit in folgenden 2 Richtungen fort: Einmal durch Einwirkung der entsprechenden Silberverbindungen auf das Jodid dieser quaternären Ammoniumbase das Jodatom durch die betreffenden Säureradikale unter Bildung von Jodsilber zu substituiren, und zweitens die Einwirkung von Kali resp. Natronlauge auf das Coffeïnmethyljodid zu studiren.

Der erste Theil dieser Aufgabe wurde in folgender Weise ausgeführt.

1) **Coffeïnmethylchlorid**: $C_8H_{10}N_4O_2(CH_3Cl)$.

Verreibt man Coffeïnmethyljodid mit frisch bereitetem und gut ausgewaschenem Chlorsilber, letzteres im Ueberschuss angewandt, in einer Reibschale, so findet schon

bei gewöhnlicher Temperatur die erwartete Umsetzung im Sinne folgender Gleichung statt:

$C_8H_{10}N_4O_2(CH_3J) + AgCl = AgJ + C_8H_{10}N_4O_2(CH_3Cl)$.

Aeusserlich wahrnehmbar ist dieser Vorgang an dem Farbenwechsel des trockenen Gemisches, der eintritt, sobald man dasselbe mit Wasser befeuchtet. Zur Trennung des entstandenen Jodsilbers vom Coffeïnmethylchlorid bringt man die breiartige Masse auf ein Faltenfilter und wäscht einige Male mit Wasser nach. Bei längerem Stehen des Filtrates über conc. Schwefelsäure im luftverdünnten Raume lassen sich wohlausgebildete Krystalle darstellen, die aber ihrer stark hygroskopischen Eigenschaften wegen ein zur Analyse wenig brauchbares Material liefern. Es gelang aber ein für diesen Zweck sehr geeignetes Object in dem Platindoppelsalz zu erhalten, das als identisch mit dem bereits oben erhaltenen vermuthet werden musste.

Platindoppelsalz des Coffeïnmethylchlorids:

$[(C_8H_{10}N_4O_2(CH_3Cl)]_2 . PtCl_4$.

Versetzt man nämlich die concentrirte wässerige Lösung des Coffeïnmethylchlorid's mit Platinchlorid, so fällt augenblicklich ein fein-krystallinischer Niederschlag aus, der selbst in sehr viel kochendem Wasser nur nach Zusatz von etwas Salzsäure löslich ist. In Folge dieser Schwerlöslichkeit krystallisirt diese Verbindung in 24 Stunden beinahe vollständig aus, falls die Lösung nicht zu verdünnt ist. Allem Anscheine nach gehören die kleinen, gelben, am Boden und den Wandungen des Gefässes haftenden Krystalle dem triklinen System an. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

1) 0,232 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei bei vorgelegter reducirter Kupferspirale verbrannt, gaben
   0,226 Grm. CO_2 = 26,56% C.
   0,078 Grm. H_2O = 3,73% H,

der im Porcellanschiffchen verbleibende nochmals im Sauerstoffstrom geglühte Rückstand wog:

0,055 Grm. = 23,70% Pt.

2) 0,267 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung unter denselben Vorsichtsmassregeln:

0,288 Grm. CO_2 = 26,73% C

0,081 Grm. H_2O = 3,73% H,

dessgleichen hinterliessen 0,288 Grm. Substanz einen Glührückstand von:

0,052 Grm. = 23,84% Pt.

3) Behufs einer Chlorbestimmung wurde, da auf directen Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer wässerigen Lösung der Substanz Platin mit ausgefällt wurde, zunächst das Platin in salzsaurer Lösung mittelst Schwefelwasserstoffgas gefällt und abfiltrirt. Der Niederschlag wurde sorgfältig ausgewaschen, und, nachdem nun das im Filtrat gelöste Schwefelwasserstoffgas durch Einleiten von Kohlensäure und gelindes Erwärmen entfernt war, wurde Chlor in der üblichen Weise bestimmt, es resultirten von 0,248 Grm. Substanz:

0,257 Grm. AgCl = 25,60% Cl.

4) 0,258 Grm. Substanz gaben bei der N-Bestimmung nach Will und Varrentrapp:

0,252 Grm. Pt entspr. 14,02% N.

	Gefunden:				Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	$(C_8H_{10}N_4O_2(CH_3.Cl)_2PtCl_4$:
C	26,56	26,73%	—	—	26,08%
H	3,73	3,37„	—	—	3,14„
Pt	23,70	23,84„	—	—	23,83„
Cl	—	—	25,60%	—	25,72„
N	—	—	—	14,02%	13,53„.

Dieses kein Krystallwasser führende Platindoppelsalz zeichnet sich durch seine grosse Beständigkeit aus,

indem dasselbe selbst bei einer Temperatur von 245° C. noch keine Veränderung erleidet.

Goldchlorid-Doppelsalz des Coffeïnmethylchlorid's:
$C_8H_{10}N_4O_2(CH_3 . Cl) . AuCl_3$.

Auch dieses Salz wurde gleich dem Platindoppelsalz auf zwei verschiedene Weisen dargestellt, und zwar einmal auf die bereits oben beschriebene aus dem durch Silberoxyd abgeschiedenen Coffeïnmethyloxydhydrat: Zweitens aber durch Zusatz von Goldchlorid zu einer wässerigen Lösung des Coffeïnmethylchlorid's, wodurch eine augenblickliche Abscheidung eines krystallinischen, hochgelb gefärbten Körpers stattfindet. Zu seiner Umkrystallisation erfordert das Chlormethylcoffeïngoldchlorid nicht ganz so grosse Flüssigkeitsmengen als das Platindoppelsalz. Es bildet wohlausgebildete, goldgelb gefärbte Nadeln, die ebenfalls kein Krystallwasser besitzen, und sich gegen hohe Temperatur gleichfalls ziemlich indifferent verhalten. Die Analysen bestätigten die oben gegebene Formel, indem:

1) 0,2365 Grm. Substanz bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter reducirter Kupferspirale gaben:
   0,1755 Grm. CO_2 = 20,23% C
   0,0585 Grm. H_2O = 2,74% H.
   Der Glührückstand im Porcellanschiffchen betrug:
   0,0855 Grm. = 36,15% Au.
2) 0,2845 Grm. lieferten nach Will u. Varrentrapp verbrannt:
   0,195 Grm. Pt entspr. 9,94% N.

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_8H_{10}N_4O_2(CH_3Cl)AuCl_3$:
C	20,23%	—	19,49%
H	2,74„	—	2,37„
Au	36,15„	—	36,07„
N	—	9,94%	10,20„.

Leider büssten die Krystalle beim Aufbewahren durch Zerbrechen an Schönheit ein.

Coffeïnmethylnitrat: $C_8H_{10}N_4O_2(CH_3NO_3)$.

Die Darstellung dieses Salzes geschah gleichfalls durch Umsetzung von salpetersaurem Silber mit Coffeïnmethyljodid. Bei Anwendung dieser Methode jedoch empfiehlt es sich, um einen Ueberschuss des sonst schwer wieder zu entfernenden Silbersalpeter zu vermeiden, mit wässerigen Lösungen von bekanntem Gehalt massanalytisch zu operiren, da es auf diese Weise möglich ist, soviel des Silbersalzes zu einer bestimmten Menge Coffeïnmethyljodid Lösung zuzusetzen, bis die Sättigung des J nach der Formel:

$C_8H_{10}N_4O_2(CH_3J) + AgNO_3 = C_8H_{10}N_4O_2CH_3NO_3 + AgJ$

erfolgt ist.. Trennung des Niederschlages von der Lösung durch Filtration und Verdunsten des Filtrats über H_2SO_4 im luftverdünnten Raum führt zu einer schönen Krystallisation dieses Salzes, das, falls demselben noch Spuren von $AgNO_3$ anhaften, beim Liegen an der Luft eine leicht bläuliche Färbung annimmt. Die grossen hexagonalen Krystallblätter enthalten kein Krystallwasser und gaben, der Analyse unterworfen, folgende Resultate:

1) 0,2550 Grm. Substanz hinterliessen bei der Verbrennung mit Kupferoxyd bei vorgelegter reducirter Kupferspirale:
   0,3705 Grm. CO_2 = 39,63% C
   0,1125 Grm. H_2O = 4,90% H.
2) Desgleichen gaben 0,2600 Grm. Substanz unter gleichen Bedingungen verbrannt:
   0,3766 Grm. CO_2 = 39,50% C
   0,1170 Grm. H_2O = 5,00% H.
3) 0,155 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung nach Will und Varrentrapp:
   0,283 Grm. Pt entspr. 25,89% N.

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$C_8H_{10}N_4O_2(CH_3.NO_3)$:
C	39,63	39,50%	—	39,85%
H	4,90	5,00„	—	4,79„
N	—	—	25,89%	25,83„.

Bei der Darstellung dieses Salzes auf die oben angegebene Weise wurde folgende interessante Beobachtung gemacht. Der auf Zusatz von $AgNO_3$ zu der Coffeïnmethyljodid-Lösung gebildete, anfangs gelb gefärbte Niederschlag ändert, indem er in der Flüssigkeit herabsinkt, noch ehe er den Boden des Gefässes berührt, seine Farbe in reines Weiss um. Wie durch quantitative Titrirversuche festgestellt wurde, findet die Bildung dieses eigenthümlichen Körpers genau so lange statt, bis die Hälfte der, zur Sättigung des im Coffeïnmethyljodid enthaltenen Jods nöthigen, Silbermenge zugegeben ist. Ist dieser Punkt erreicht, so genügt ein einziger Tropfen einer $^1/_{10}$ Normallösung $AgNO_3$, um dem gesammten, bis dahin rein weissen Niederschlage die charakterische Gelbfärbung des AgJ zu verleihen, welch letztere aber auf Zusatz eines einzigen Tropfens einer stark verdünnten Coffeïnmethyljodidlösung sofort wieder in reines Weiss übergeht. Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass die weissen Krystalle ein Doppelsalz der folgenden Formel sind: $C_8H_{10}N_4O_2 . CH_3J + AgJ$.

Für diese Annahme sprechen auch die Resultate nachstehender Versuche:

1) Eine Probe dieser weissen Verbindung mit kaltem Wasser geschüttelt erleidet weder durch zerstreutes Tageslicht, noch durch directes Sonnenlicht eine Veränderung: Sie besteht demnach nicht aus einem mechanischen Gemenge von Jodsilber und Coffeïnmethylnitrat.
2) Beim Kochen mit Wasser wird dasselbe in Jodsilber

und Coffeïnmethyljodid zerlegt, welch letzteres aus dem Filtrat wohl krystallisirt wieder erhalten wurde.

3) Mit Alkohol behandelt verändert die Doppelverbindung weder bei gewöhnlicher Temperatur noch in der Siedehitze (78° C.) ihr Aussehen.

Einige mit diesem Körper ausgeführte Titrirversuche brachten leider nicht volle Sicherheit für die Formel: Es wurden nämlich auf 0,50 Grm. in Wasser gelöster Substanz

$$4{,}3\ CC = 0{,}1512\ \text{Grm. } AgNO_3$$

verbraucht, während nach der Gleichung:

$$353 : 85 = 100 : x$$

zur vollständigen Umsetzung 0,24 Grm. $AgNO_3$, also zur Bildung des oben formulirten Doppelsalzes 0,12 Grm. verlangt würden.

Coffeïnmethylsulfat:

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{10}N_4O_2 \,.\, CH_3 \,.\, O \\ C_8H_{10}N_4O_2 \,.\, CH_3 \,.\, O \end{matrix}\right\rangle SO_2.$$

In seiner Darstellung ganz analog den übrigen Salzen erhalten bildet dieses Salz grosse, allem Anscheine nach dem regulären System angehörige Krystalle. An die Luft gebracht ziehen dieselben mit solcher Begierde Wasser an, dass sie schon in ganz kurzer Zeit eine stark sauer reagirende Flüssigkeit bilden; aus diesem Grunde konnte eine Analyse dieses Salzes nicht ausgeführt werden: Nach Analogie mit dem oxalsaurem Salz ist jedoch wohl anzunehmen, dasselbe sei, wie es die Formel angiebt, neutraler Natur.

Coffeïnmethyloxalat:

$$\begin{matrix} C_8H_{10}N_4O_2 \,.\, CH_3 \,.\, O \,.\, OC \\ C_8H_{10}N_4O_2 \,.\, CH_3 \,.\, O \,.\, OC \end{matrix} + 2H_2O.$$

Dargestellt wurde dasselbe ebenfalls durch Umsetzung von Silberoxalat und Coffeïnmethyljodid. Das Salz

krystallisirt in weissen, feinen Nadeln mit zwei Molekülen Krystallwasser, die es beim Trocknen bei 90 bis 95° C. abgiebt:

0,2205 Grm. Substanz verloren beim Trocknen:

0,023 Grm. = 10,43% H_2O.

Befeuchtet man eine auf Lakmuspapier gelegte Probe dieses Salzes mit Wasser, so tritt Rothfärbung ein, trotzdem wir es hier, wie durch Analyse festgestellt wurde, mit einem neutralen Salze zu thun haben.

So gaben bei einer Oxalsäurebestimmung 0,2182 Grm. Substanz:

0,0356 Grm. $CaO.CO_2$ = 14,63% Oxalsäure.

Gefunden:	Berechnet für:
14,63% Ox.	$\left.\begin{matrix} C_8H_{10}N_4O_2CH_3 . O . OC \\ C_8H_{10}N_4O_2CH_3 . O . OC \end{matrix}\right\} + 2H_2O$:
	14,76% Ox.

Zersetzungen des Coffeïnmethyljodids durch Aetzalkalien.

Wie oben gezeigt, findet bei der Einwirkung der Hydroxyde des Silbers, wie auch der Alkalimetalle unter bestimmten Bedingungen eine Abspaltung des Jodatoms statt, während durch Eintritt der Hydroxylgruppe an des letzteren Stelle eine quaternäre Ammoniumbase gebildet wird. Der ganze Habitus dieses Productes gab zu der Annahme Anlass, dass unter Anwendung stärkerer Basen eine weiter gehende Zersetzung Platz greifen würde, wie ja diese Erscheinung auch von den kohlenstoffärmeren Gliedern dieser Körpergruppe bekannt ist.

So zerfällt das Coffeïn bei der Behandlung mit Barythydrat bei anhaltendem Kochen in Ammoniak, Methylamin, Kohlensäureanhydrit und Ameisensäure einerseits, während andrerseits als intermediäres Zersetzungsproduct das Coffeïdin daraus resultirt.

Ebenso wird Theobromin bei einer gleichen Behandlungsweise in Kohlensäureanhydrit, Ammoniak, Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin gespalten.

Wenn nun auch von den Jodiden quaternärer Ammoniumbasen im Allgemeinen gilt, dass sie von den Hydroxyden der Alkalimetalle nicht angegriffen werden, so macht doch das Coffeïnmethyljodid hiervon eine nennenswerthe Ausnahme. Nicht allein, dass es gelang durch Einwirkung von Natron- resp. Kalilauge auf concentrirte wässerige Lösung des Coffeïnmethyljodid's bei höherer Temperatur Zersetzung herbeizuführen, sondern es liess sich auch durch quantitative Versuche feststellen, wie bei gesteigertem Zusatz des Alkalis ein Alkyl nach dem anderen in Form von Methylamin aus der Verbindung abgespalten werden kann. Es schien auf diese Weise ein Mittel gefunden, die Frage zu entscheiden, ob das durch die Addition des Jodmethyl's neu eingeführte Alkyl an ein bereits alkylirtes Stickstoff-Atom getreten sei, oder aber ob dasselbe, wie ja wohl am natürlichsten zu erwarten, an das bis dahin nicht alkylirte Stickstoff-Atom angelagert worden sei; die dahin zielenden Versuche wurden in folgender Weise angestellt.

Es wurde eine zu diesem Zwecke jemalig genau berechnete und abgewogene Menge Natrium-Metalls in einen, etwa zu $^1/_4$ seines Inhalts mit 60% Alkohol beschickten Fractionirkolben eingetragen und unter Ersatz des übergegangenen Wassers der Alkohol abdestillirt. Um jedoch die Resultate dieser Versuche nicht durch Verunreinigung der Luft beeinflussen zu lassen, wandte ich folgende Vorsichtsmassregeln an: Zum Verschluss des Kolbenhalses wählte ich einen gut passenden, doppelt durchbohrten Korkpfropfen, dessen eine Oeffnung zum Einlass der Coffeïnmethyljodidlösung, sowie zum Nachfüllen des durch Destillation verminderten Wassers bestimmt war. Ein durch dieselbe bis nahe auf den Boden des Gefässes rei-

chendes Glasrohr war durch Kautschuckschlauch mit einem Trichter versehen, der aber seinerseits durch eine Klemmschraube abgeschlossen war. Die zweite Oeffnung diente zum Einlass eines durch Chlorcalcium und Barythydrat gereinigten Luftstromes, dessen ich bedurfte, um die nach beendigter Operation in dem Glaskolben befindlichen Gasreste gewinnen zu können. Die Ausführung der Versuche selbst geschah wie folgt.

Nach Entfernung des zur ruhigen Lösung des Natrium-Metalles erforderlichen Alkohols durch Destillation wurde eine doppelt U-förmige Glasröhre vorgelegt, die mit verdünnter Salzsäure beschickt war. Hierauf wurde die wässerige Lösung von je 1,00 Grm. Coffeïnmethyljodid durch den Trichter eingelassen und mit der Destillation begonnen. Bei dem Erhitzen im Oelbade betrug die höchste Temperatur, die beobachtet wurde, 170° C. Um ein zwei- bis dreimaliges Eindampfen der Lösung bis annähernd zur Trockne zu erzielen, bedurfte die Operation einer Zeit von 2—3 Stunden, worauf dann eine genügende Luftmenge durch den Apparat gezogen wurde.

Das in der Vorlage aufgefangene gasförmige Destillationsproduct wurde in der üblichen Weise durch Eindampfen, Zusatz von Platinchlorid etc. bestimmt.

Gefunden wurde:

1) Bei Anwendung von 0,163 Grm. Na auf 1,00 Grm. $C_8H_{10}N_4O_2(CH_3 . J)$ = 2 Mol. NaOH auf 1 Mol.:
   0,925 Grm. $(NH_2 . CH_3HCl)_2PtCl_4$ entsprechend 10,14% $NH_2 . CH_3$.
2) Bei Anwendung von 0,495 Grm. Na auf 1,00 Grm. $C_8H_{10}N_4O_2(CH_3 . J)$ = 6 Mol. NaOH auf 1 Mol. resultirten:
   1,828 Grm. $(NH_2 . CH_3 . HCl)_2PtCl_4$ = 23,9% $NH_2 . CH_3$.

Diese 1,828 Grm. Monomethylamin-Platinchlorid hinterliessen beim Glühen:

0,7622 Grm. Pt = 41,7%.

3) Bei einem dritten Versuch, bei dem 0,760 Grm. Na auf 1 Grm. Coffeïnmethyljodid = 8 Mol. NaOH aur 1 Mol. zur Anwendung gelangten, wurden erhalten: 1,814 Gramm $(NH_2CH_3HCl)_2PtCl_4$ = 23,75 % $(NH_2 . CH_3)$,

wovon der Glührückstand:

0,7549 Grm. = 41,61% betrug.

Der im Kolben verbleibende Destillationsrückstand bestand zum grossen Theil nur aus kohlensaurem Natron, zu dessen quantitativer Bestimmung nun geschritten wurde: Nachdem ein mit Kalilauge versehener Liebig'scher Kugelapparat vorgelegt war, wurde verdünnte Schwefelsäure von bekanntem Gehalt in möglichst geringem Ueberschuss zugesetzt, und der Kolben von Neuem gelinde erwärmt. Die mit allen Vorsichtsmassregeln ausgeführte Kohlensäurebestimmung gab:

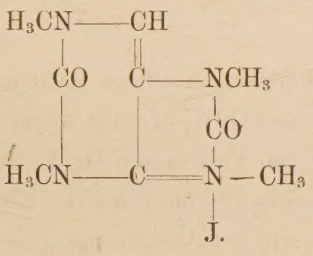
0,2515 Grm. = 25,15% CO_2.

Neben dem schwefelsauren Natron fand sich noch Ameisensäure in dem Destillationsrückstand vor.

Mit diesen Untersuchungen wurde vorläufig abgeschlossen und es ergiebt sich als Resumé der vorstehenden Arbeit im Wesentlichen Folgendes:

1) Die allgemeine Annahme über die tertiäre Natur des Coffeïn's findet ihre Bestätigung in der Thatsache, dass es nicht gelingen wollte über die Bildung des Coffeïnmethyljodid's hinaus eine weitere Alkylgruppe dieser Verbindung zu addiren.

2) Unter Aufnahme eines Moleküls Methyljodid geht das Coffeïn in das Jodid einer quaternären Ammoniumbasis über. Die Constitutionsformel dieser beständigen Verbindung würde, analog dem von Fischer für das Coffeïn aufgestellten Schema folgenderweise zu construiren sein:



3) Durch Austausch des Jodatoms gegen andere Elementar-Atome resp. Atomgruppen entsteht neben einer Reihe wohlcharakterisirter Salze ein ausgeprägtes quaternäres Ammoniumhydroxyd.

4) Durch Einwirkung der Alkalien erfährt das Coffeïnmethyljodid eine so tief greifende Zerlegung, wie dieselbe weder beim Coffeïn noch bei dessen kohlenstoffärmeren Homologen durch Einwirkung von Barythydrat zu erzielen ist. Die Spaltungsproducte sind hier Methylamin, Kohlensäureanhydrit und Ameisensäure.

5) Das Coffeïnmethylhydroxyd erleidet durch Einwirkung von Säuren, Wasser und Luft Zersetzung in

dem Sinne, dass neben Amalin- und Ameisensäure Methylamin als basisches Spaltungsproduct abgeschieden wird.

6) Obschon die Zersetzung des Coffeïnmethylhydroxyds bei der trockenen Destillation nicht glatt in der von A. W. Hofmann für diese Körpergruppe angegebenen Weise erfolgt, so ist doch, angesichts der bei diesen Versuchen erzielten Resultate, die Thatsache, dass die hier vorliegende Base wirklich ein substituirtes quaternäres Ammoniumhydroxyd ist, durchaus nicht in Frage zu ziehen.

An dieser Stelle kann ich es nicht unterlassen, dem Danke Ausdruck zu geben, den ich meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. E. Schmidt in Halle und Dr. A. Claus in Freiburg für die Liebenswürdigkeit schulde, mit der mir bei Ausführung dieser Arbeit Unterstützung in Rath und That von beiden Seiten in reichem Maasse zu Theil wurde.